

**А. С. МАЗМАНИШВИЛИ**, д-р физ.-мат. наук, профессор НТУ «ХПИ»,  
**И. И. МАРЧЕНКО**, аспирант НТУ «ХПИ»

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ИОННОГО ТОКА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ FE, CR И FE-CR-СПЛАВОВ**

Методами комп'ютерного моделювання дослідженні процеси формування приповерхневих азотованих шарів у Fe, Cr та Fe-Cr-сплавах під впливом низькоенергетичних іонів. Встановлено, що для різних умов обробки існує оптимальне значення іонного току, яке дозволяє проводити процес іонного азотування з мінімальними витратами. Показано, що при збільшенні температури оптимальне значення іонного току змінюється до більших значень.

Методами компьютерного моделирования исследованы процессы формирования приповерхностных азотированных слоев под воздействием низкоэнергетических ионов в Fe, Cr и Fe-Cr-сплавах. Установлено, что для различных условий ионной обработки существует оптимальное значение ионного тока, которое позволяет проводить процесс ионного азотирования с минимальными затратами. Показано, что при увеличении температуры оптимальное значение ионного тока смещается к большим величинам.

The formation process of nitrided layers by low-energy ions in Fe, Cr and Fe-Cr-alloys is investigated by the methods of computer simulation. Figured out that for the varied conditions of ion nitration there is an optimum value of ion current, which makes it possible to carry out the process of ionic nitration with the minimum expenditures. It is shown that with an increase in the temperature the optimum value of ion current get the high values.

**Введение.** В последнее время азотирование успешно применяется для улучшения качества поверхностей металлов и сплавов. Обработанные таким образом материалы широко используются в различных отраслях производства. Промышленное использование традиционной имплантации ионов высоких энергий ограничивается высокой стоимостью обработки и малой толщиной азотированного слоя. Ионное азотирование позволяет уменьшить время и температуру обработки, избежать фазовых превращений, приводящих к ухудшению свойств обрабатываемого материала [1].

При помощи низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионов азота можно получить более толстые азотированные слои (в несколько микрон) при умеренных температурах обрабатываемых изделий без ухудшения их коррозионной стойкости. При этом твердость поверхности может быть увеличена на порядок, а износостойкость – на несколько порядков [2].

Fe и Cr является основными компонентами аустенитных сталей, которые широко применяются для производства конструкционных материалов.

Был предложен ряд математических моделей для описания процессов ионного азотирования [3-5]. Тем не менее данные модели не объясняли

обнаруженные особенности в распространении азота вглубь материала при высокодозовой низкоэнергетической обработке сплавов. Ранее была предложена математическая модель ионного азотирования аустенитных сплавов, учитывающая процессы создания и распада примесных комплексов [6]. Однако в работе не были исследованы изменения характеристик азотированного слоя для различных параметров облучения.

Целью данной работы является исследование влияния плотности ионного тока на эффективность ионного азотирования Fe, Cr и FeCr-сплавов при различных температурах обрабатываемой поверхности.

**Методика моделирования.** Процесс ионного азотирования в сплавах можно представить следующим образом. Пучок ионов, состоящий из атомов и молекул азота, взаимодействует с поверхностью твердого тела. Так как энергия связи молекулы азота существенно ниже энергии пучка, то на поверхности происходит диссоциация молекул  $N_2$ . Часть азота отражается от образца, уменьшая, таким образом, поток внедренных атомов. Остальные ионы азота проникают вглубь материала. При взаимодействии азота с поверхностью происходит распыление атомов мишени. За счет данного процесса происходит сраствливание образца, поэтому поверхность смещается с некоторой скоростью  $V$ . Имплантированные атомы азота имеют некоторое первоначальное распределение по глубине образца, определяемое процессами взаимодействия ионов азота с атомами мишени. В дальнейшем атомы азота проникают в объем материала вследствие процессов диффузии.

Ионное азотирование чистых металлов в движущейся системе координат, связанной с поверхностью обрабатываемого материала, можно описать следующим уравнением [6]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c_n}{\partial x} \right) + V \frac{\partial c_n}{\partial x} + G(x), \quad (1)$$

где  $c_n$  – концентрация атомов азота,  $D$  – коэффициент диффузии азота в материале,  $G(x)$  – профиль распределения имплантированного азота в материале. Координата  $x$  нормальна к поверхности образца, которая движется со скоростью  $V$  за счет распыления её материала. Скорость движения поверхности определялась распылением поверхностных атомов:  $V = Sj/\rho$ , где  $S$  – интегральный коэффициент распыления,  $j$  – плотность ионного тока,  $\rho$  – атомарная плотность материала. Слагаемое  $V \frac{\partial c_n}{\partial x}$  определяется выбором системы координат, которая смещается вместе с поверхностью твердого тела.

При азотировании сталей, азот, взаимодействуя с атомами Cr, образует примесные комплексы, которые могут распадаться под

воздействием температуры [3,7]. Поэтому математическую модель (1) можно расширить, введя туда дополнительное уравнение, описывающее процессы образования комплексов азот – атом примеси:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c_n}{\partial x} \right) + V \frac{\partial c_n}{\partial x} + G(x) - \alpha c_n (c_0 - c_p) + \beta c_p, \\ \frac{\partial c_p}{\partial t} = V \frac{\partial c_p}{\partial x} + \alpha c_n (c_0 - c_p) - \beta c_p, \end{cases} \quad (2)$$

где  $c_n$  – концентрация свободных атомов азота,  $c_p$  – концентрация комплексов азота с атомами растворенного компонента. Считается, что примесные атомы равномерно распределены по объему материала с некоторой плотностью  $c_0$ . Диффундирующий азот может захватываться атомом примеси с образованием примесного комплекса. Коэффициент  $\alpha = 4\pi R_{ir} D$  характеризует эффективность создания примесных комплексов, а  $\beta = 4\pi R_{dec} D \exp(-E_b/kT)$  – эффективность их термического распада;  $k$  – постоянная Больцмана,  $R_{ir}$  и  $R_{dec}$  – соответственно радиусы захвата и распада примесного комплекса, величины порядка постоянной решетки.

В расчетах предполагалось, что коэффициенты диффузии и распыления не зависят от концентрации азота.

Начальные условия для уравнения (1):  $c_n(x,0)=0$  и для системы (2) дополнительно  $c_p(x,0)=0$ . Данные условия соответствуют отсутствию азота в начале азотирования. Граничные условия выбирались из предположения отсутствия азота в глубине материала и отсутствия потока на левой границе. Их математическая запись для уравнения (1):  $\partial c_n(0,t)/\partial x=0$ ,  $c_n(x,t)_{x \rightarrow \infty}=0$  (дополнительные условия для системы уравнений (2):  $\partial c_p(0,t)/\partial x=0$ ,  $c_p(x,t)_{x \rightarrow \infty}=0$ ).

Система уравнений решалась численно с использованием программы DMOLN [8], которая основана на методе Гира дифференцирования назад.

Профили распределения имплантированного азота в материале  $G(x)$  и интегральный коэффициент распыления  $S$  вычислялись с использованием программы SRIM [9] для энергии осаждаемых ионов 1 кэВ.

Температурная зависимость коэффициента диффузии представлялась в виде  $D = D_0 \exp(-E_m/kT)$ , где  $D_0$  – диффузионный фактор и  $E_m$  – энергия активации миграции атомов азота.

При математическом моделировании азотирования железа  $D_0$  равнялось  $3 \cdot 10^{11} \text{ нм}^2/\text{с}$ ,  $E_m$  была взята равной 0.7773 эВ. Атомарная плотность Fe

$\rho = 84.906 \text{ ат/нм}^3$  [10]. Для хрома были взяты следующие величины:  $D_0 = 10^{12} \text{ нм}^2/\text{с}$ ,  $E_m = 1.193 \text{ эВ}$  и  $\rho = 83.16 \text{ ат/нм}^3$  [10].

При моделировании сплава Fe-Cr  $D_0 = 3 \cdot 10^{11} \text{ нм}^2/\text{с}$ ,  $E_m = 1.02 \text{ эВ}$  и  $\rho = 84.9 \text{ ат/нм}^3$ . Величина энергии связи атома хрома с азотом  $E_b$  равнялась  $0.3 \text{ эВ}$ , что близко к значению  $E_b$ , используемому в работах [3,11]. Радиусы захвата и распада примесных комплексов равнялись соответственно  $R_{tr} = 0.3$  и  $R_{dec} = 0.48 \text{ нм}$ .

Рассчитываемый поток представлял собой суперпозицию из атомов азота различной энергии (для сравнения с экспериментальными данными, где поток составлял 55% молекулярных и 40% атомных однозарядных ионов [7]).

**Результаты и обсуждение.** Было проведено моделирование проникновения азота в железо и хром. На рис. 1 приведены данные компьютерных расчетов концентрации азота  $c$  в железе при температуре  $T = 683\text{K}$ , плотности ионного тока  $j = 1.0 \text{ мА/см}^2$  и времени обработки 1 час. Как видно из рисунка, азот проникает в железо на расстояния до  $1.5 \cdot 10^5 \text{ нм}$ , при этом его концентрация на границе достигает значения  $8 \text{ ат/нм}^3$ . Глубина проникновения азота существенно больше максимальной глубины профиля распределения имплантированного азота  $G(x)$  (приблизительно  $10 \text{ нм}$ ).

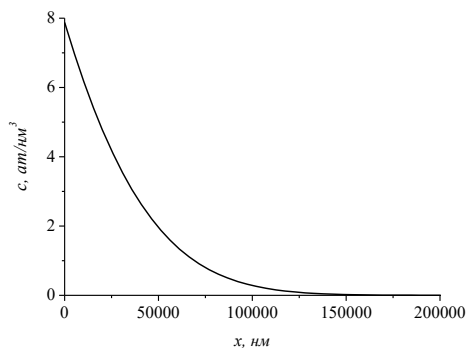


Рис. 1 – Концентрация азота в железе после ионного азотирования (температура  $T = 683\text{K}$ , плотность ионного тока  $j = 1.0 \text{ мА/см}^2$ , время обработки 1 час)

На рис. 2 при тех же значениях параметров приведен профиль распределения азота в хrome. В отличие от азотирования железа, азот проникает в хром на меньшие глубины (до  $5 \cdot 10^3 \text{ нм}$ ), зато его концентрация на границе достигает значений в  $55 \text{ ат/нм}^3$ .

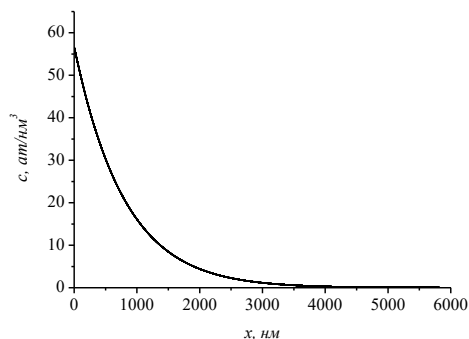


Рис. 2 – Концентрация азота в хроме после ионного азотирования (температура  $T = 683K$  , плотность ионного тока  $j = 1.0 \text{ mA/cm}^2$  , время обработки 1 час)

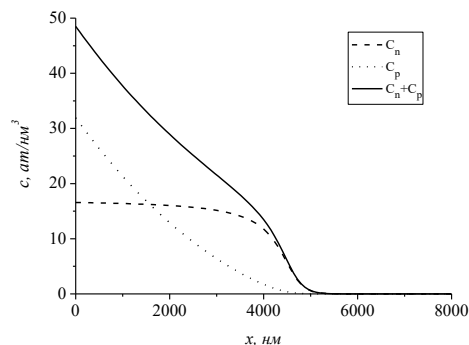


Рис. 3 – Концентрация азота в железе сплаве Fe + 18 ат %Cr после ионного азотирования (температура  $T = 683K$  , плотность ионного тока  $j = 1.0 \text{ mA/cm}^2$  , время обработки 1 час)

При тех же условиях облучения были проведены расчеты для сплава Fe + 18 ат %Cr. На рис. 3 приведены данные компьютерного моделирования проникновения азота в образец. Точками показана концентрация свободных атомов азота, пунктирной линией – атомов азота в составе примесных комплексов. Сплошная линия отображает суммарное количество внедренного азота  $c$  в зависимости от глубины образца. Из рисунка видно, что общая концентрация азота до глубины 4000 нм медленно уменьшается, а затем наблюдается ее резкий спад до нуля. Такое изменение концентрации обусловлено образованием комплексов азота с атомами хрома. Так же следует отметить, что глубина проникновения азота в сплав существенно меньше проникновения в чистое железо, но больше, чем в хром (примерно  $5.5 \cdot 10^3 \text{ нм}$ ).

На рис. 4–6 приведены результаты расчетов зависимости количества азота внедренного на площади в  $1 \text{ нм}^2$  при времени обработки 1 час для различных значениях ионного тока в железе, хроме и их сплаве соответственно. Из рисунков видно, что существует значение ионного тока, для которого наблюдается максимальное количество внедренного азота. Следует отметить, что для железа пик смещен к большим значениям плотности ионного тока, а у хрома – к меньшим значениям (так, для железа максимум наблюдается при плотности ионного тока  $12 \text{ mA}$ , для хрома –  $0.5 \text{ mA}$ , у сплава Fe + 18 ат %Cr –  $1.35 \text{ mA}$ ).

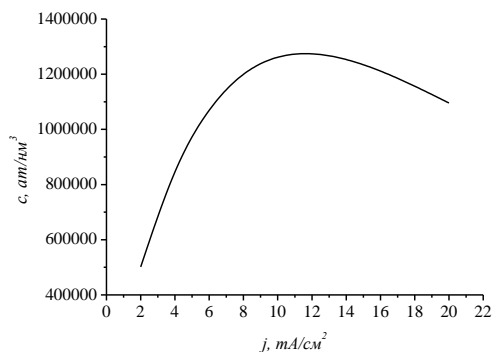


Рис. 4 – Изменение количества внедренного азота в железо в зависимости от плотности ионного тока (температура 673К, время обработки – 1 час)

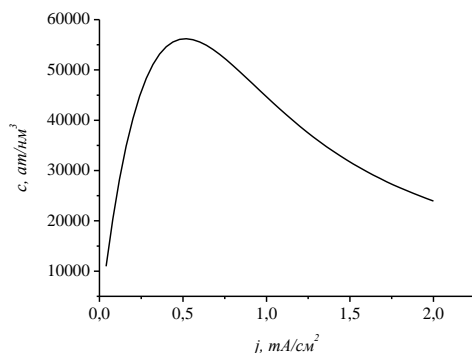


Рис. 5 – Изменение количества внедренного азота в хром в зависимости от плотности ионного тока (температура 673К, время обработки 1 час)

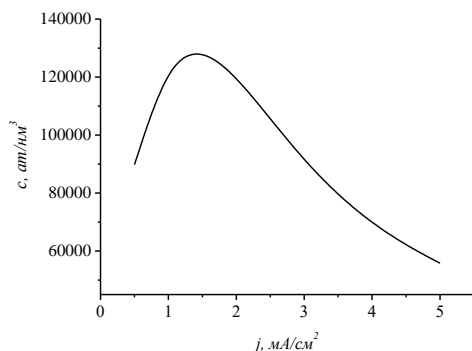


Рис. 6 – Изменение количества внедренного азота в сплав Fe + 18 ат %Cr в зависимости от плотности ионного тока (температура 673К, время обработки 1 час)

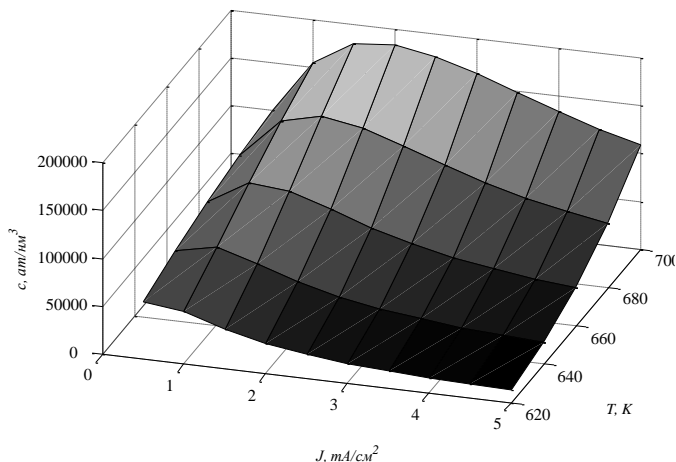


Рис. 7 – Изменение количества внедренного азота в сплав Fe + 18 ат %Cr в зависимости от плотности ионного тока и температуры (время обработки 1 час)

В данной работе также было исследовано изменение концентрации азота при различных температурах образца. На рис. 7 приведены расчеты зависимости концентрации азота от плотности ионного тока при различных температурах. Как видно из рисунка, при увеличении температуры образца, больше азота проникает в материал. При этом в зависимости от температуры значение плотности ионного тока, при котором наблюдается максимум концентрации азота, смещается к большим значениям.

В работах [5,12] было показано, что увеличение концентрации азота хорошо коррелирует с увеличением микротвердости поверхности материала, а увеличение глубины азотируемого слоя сопровождается увеличением износостойкости обрабатываемого изделия. Это позволяет использовать

проведенные расчеты концентрации азота в приповерхностной области для прогнозирования изменений поверхностных свойств материала.

**Выводы.** Разработанная модель ионного азотирования была использована для расчета проникновения азота в железо, хром и сплав Fe–Cr.

В работе рассчитаны значения концентрации азота в железе, хром и их сплав. Проникновение азота в материал существенно больше проективного пробега ионов. Проведенные расчеты показывают, что в железе азот проникает наиболее глубоко, а в сплаве занимает промежуточное значение между Fe и Cr.

Установлено, что в Fe, Cr и Fe–Cr–сплавах для различных условий ионной обработки существует оптимальное значение ионного тока, которое позволяет проводить процесс ионного азотирования с минимальными затратами. Для железа значение ионного тока, при котором наблюдается максимум, существенно больше, чем у хрома и сплава Fe–Cr.

Показано, что при увеличении температуры оптимальное значение ионного тока смещается к большим величинам.

**Список литературы:** 1. Tsubouchi N., Mokuno Y., Chayahama A., et. al. Nitrogen diffusion in stainless steel during irradiation with mass-selected low-energy N<sup>+</sup> ion beams // Surf. Coat. Technol. – 2005. – V. 196. – P. 271-274. 2. Riviere J. P., Meheust P., Villain J. P. Wear resistance after low-energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel // Surf. Coat. Technol. – 2002. – V. 158-159. – P. 647-652. 3. Moller W., Parascondola S., Telbisova T., et. al. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium // Surf. Coat. Tech. – 2001. – V. 136. – P. 73-79. 4. Dimitrov V. I., Haen J. D., Knuyt G. et. al. A method for determination of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during plasma diffusion treatment // Surf. Coat. Tech. – 1998. – V. 99. – P. 234-241. 5. Williamson D. L., Davs J. A. Wilbur P. J. et. al. Relative roles of ion energy, ion flux, and sample temperature in low-energy nitrogen ion implantation of Fe–Cr–Ni stainless steel // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. – 1997. – V. 127-128. – P. 930-934. 6. Марченко И. Г., Марченко И. И., Гугля А. Г., Неклюдов И. М. Компьютерное моделирование ионного азотирования аустенитных сталей // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 1. – С. 56-60. 7. Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. et. al. High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel// Surf. Coat. Technol. – 2002. – V. 158-159. – P. 99-104. 8. Бартепьев О. В. Математическая библиотека IMSL. Ч. 30. – М.: Диалог МИФИ, 2001. – 368 с. 9. <http://www.srim.org/> 10. Физические величины: Справочник/ Ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232с. 11. Parascondola S., Moller W., Williamson D.L. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures // Appl. Phys. Let. – 2000. – V. 76. – P. 2194-2196. 12. Figueroa C. A., Wisnivesky D., Hammer P. et. al. A comprehensive nitriding study by low energy ion beam implantation on stainless steel//Surf. Coat. Technol. – 2001. – V.146-147. – P. 405-409.

Поступила в редколлегию 28.11.07